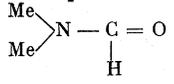


TABLEAU I

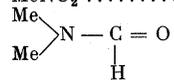
Influence de la nature du solvant sur la formation de l'adduit organomercurique.
[1 mole (AcO)₂ Hg/mole d'oléate de méthyle, 5 cm³ solvant/g d'oléate de méthyle, durée moyenne : 30 mn.]

Solvant	Polarité		Température de travail (°C)	Hg combiné (mat Hg/g)	Rdt formation % $\left(\frac{\text{Hg trouvé}}{\text{Hg attendu}} \times 100\right)$
	μ (Debye)	ε(25 °C)			
CCl ₄	0	2,24	80	1,63	100
	0	2,28	80	1,63	100
	0,45	2,21	80	1,48	91
AcOH	0,83	6,15	40	0,94	58
Et ₂ O	1,15	4,34	80	1,63	100
MeNO ₂	3,17	35,9	40	0,77	47
	3,82	37	80	0,01	~ 0
EtOH (*)	1,69	24,30	80	0,42	26
				0,46	28
				1,70	100

(*) Dans EtOH il se forme l'adduit d'éthoxymercuration.

TABLEAU II

Influence de la nature du solvant sur la décomposition de l'adduit en acétate allylique.
(5 g adduit, 12,5 ml solvant, température : 80 °C, sauf pour Et₂O : 40 °C).

Solvant	Durée (h)	Hg combiné restant (mat Hg/g)	Rdt décomposition % $\left[100 - \left(\frac{\text{Hg restant}}{\text{Hg théorique}} \times 100\right)\right]$
CCl ₄	14	1,11	31,8
	14	1,12	31,3
	14	0,20	87,7
AcOH	7	0,68	58,5
	14	0,04	97,6
Et ₂ O	7	0,115	92,9
MeNO ₂	7	0,005	99,7
	7	0,004	99,8
	7	0,04	98,0
AcOH (*)	14	0,02	98,8

(*) Adduit d'éthoxymercuration.

d'un abaissement de température est en effet très marqué : le rendement est diminué de moitié dans le cas du dioxanne et de l'acide acétique lorsque l'on passe de 80 à 40 °C.

II. — Rôle des solvants dans la décomposition de l'adduit.

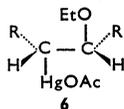
L'adduit isolé du benzène ou de CCl₄ est mis en suspension dans le solvant étudié et chauffé à 80°; l'importance de sa décomposition est estimée à partir de la quantité de mercure restant combiné à la chaîne grasse (après séparation de l'acétate mercurique ou éventuellement du mercure métallique).

Les résultats relatifs à ces essais, consignés dans le tableau II, indiquent que la décomposition est d'autant plus rapide que le solvant est plus polaire. Contrairement à ce qui a été observé à propos de la formation de l'adduit, la température ne semble pas influencer de façon notable sur la vitesse de décomposition.

III. — Cas particulier de l'éthanol.

Dans l'éthanol, l'acétate mercurique et l'oléate de méthyle donnent également un adduit thréo **6** dans lequel

le groupement AcO, lié au reste carboné, est remplacé par EtO :

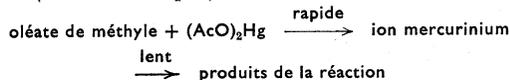


(R = restes de la chaîne grasse).

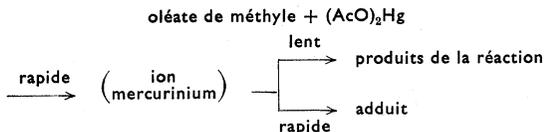
Cette combinaison se forme aussi rapidement que l'autre. La formation de ce composé indique qu'il s'établit une compétition entre AcO⁻ et le solvant, ce dernier l'emportant car plus nucléophile et plus abondant. Le remplacement de AcO par EtO implique également un intermédiaire du type ion ponté. L'adduit n'évolue pas dans l'éthanol, car après plus de 15 h de chauffage il est récupéré inchangé. Par contre il se décompose lentement dans l'acide acétique en libérant du mercure, de l'oléate de méthyle et des acétates allyliques. Le comportement des deux adduits (d'acétoxy et d'éthoxymercuration) dans l'acide acétique est donc en tous points identique.

IV. — Discussion.

Si on admet que les adduits se forment par l'intermédiaire d'un ion ponté, (ion mercurinium), on peut concevoir que des milieux très dissociants (nitrométhane, diméthylformamide) ou complexants (éther) ne soient pas favorables à la recombinaison des ions en adduit stable, mais favorisent par contre l'attaque du proton en α , première étape de la suite de transformations qui conduisent aux acétates allyliques (2, 3). Donc en milieu polaire (éthanol excepté) :



En milieu apolaire l'addition de (AcO)₂Hg revient à une simple addition électrophile, et le milieu n'étant pas favorable aux éliminations nucléophiles, l'adduit n'évoluera que très lentement :



Lorsque l'adduit est placé dans un milieu dissociant il s'ionise et les agents nucléophiles ainsi libérés (AcO⁻ ou EtO⁻) peuvent provoquer l'élimination du proton en α .



Ce schéma nous conduit à une constatation d'ordre pratique non négligeable : Lorsque l'on veut préparer des acétates allyliques par action de l'acétate mercurique sur l'oléate de méthyle, au lieu d'opérer dans un seul solvant comme l'acide acétique ou le dioxanne, dans lesquels la réaction est lente, il est préférable de travailler en deux étapes : formation de l'adduit, puis décomposition de celui-ci en se plaçant à chaque stade dans les solvants les plus favorables. Par exemple en préparant l'adduit dans le benzène et en le décomposant dans l'éther, la durée de la réaction se trouve réduite de moitié, le rendement est le même que dans le dioxanne, et les acétates ne sont pas dégradés puisque la température reste basse.

En conclusion, cette étude confirme l'importance du rôle que nous avons attribué à l'adduit d'oxymercuration, et renforce notre hypothèse selon laquelle les produits de la réaction (acétates allyliques, oléfine isomérisée, acétate mercurieux ou mercure) proviennent de la décomposition puis du remaniement d'intermédiaires ioniques. La chaîne éthylénique utilisée comme substrat dans ce travail est généralement considérée comme étant relativement inerte, ce qui nous a permis de saisir les étapes intermédiaires. Il est fort probable que le mécanisme postulé s'applique également à d'autres molécules éthyléniques, mais qu'en raison de leur réactivité plus grande, les stades intermédiaires soient plus difficiles à mettre en évidence.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1) Isolement de l'adduit, analyse, décomposition [voir (1, 2)].

2) Étude de l'adduit obtenu dans l'éthanol :

5 g (0,0169 mole) d'oléate de méthyle en solution dans 25 ml d'éthanol absolu sont ajoutés à 5,37 g (0,0169 mole) d'acétate mercurique à 80° sous agitation. Dès que l'acétate mercurique est dissous (environ 30 mn), la solution est refroidie, et le solvant évaporé sous vide. On récupère un solide pâteux qui répond à la formule : C₂₃H₄₄O₅Hg.

Analyse : Calc. % : Hg 33,3
Tr. : 32.

mCH₃COO/g : calc. : 1,67, Tr. : 1,70.

Spectre IR : 1 730 cm⁻¹ [ν(C=O) ester], 1 620-1 580 cm⁻¹.

[ν_s et ν_{as} (C $\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$)], 1 360 cm⁻¹ [δ_s(CH₃) acétate],
1 240-1 190-1 170 cm⁻¹ [—COOCH₃],
1 080 cm⁻¹ [ν_{as}(—C—O—C) éthoxyle].

— La stéréochimie de l'adduit est démontrée par saponification par KOH éthanolique 2 N ; on isole après acidification un acide éthylénique *cis*, l'acide oléique, dont le spectre IR ne présente pas de bande caractéristique à 967 cm⁻¹ ;

— Décomposition dans l'acide acétique, isolement et identification des acide-alcools allyliques [voir (1)].

3) Obtention d'acétates allyliques en deux temps.

A une solution d'oléate de méthyle (5 g, 0,0169 mole) dans du benzène (25 ml), on ajoute 5,37 g (0,0169 mole) d'acétate mercurique et porte au reflux sous agitation. Après 30 mn la solution limpide est évaporée à sec et le produit repris par 25 ml d'éther. Après 6 h de reflux, on sépare l'acétate mercurieux et récupère par évaporation du solvant un produit ne contenant plus de mercure. Les caractéristiques sont les suivantes :

insaturation (mΔ/g) 3,12,
groupements acétates (mCH₃COO/g) : 1,47.

Spectre IR : bandes des esters acétiques et méthyliques bande *trans* à 967 cm⁻¹ [γ(CH)].

Spectre UV après déshydratation par l'acide *p*-toluène sulfonique

λ_{max} = 232 mμ, E₁¹ = 450
λ_{max} = 268 mμ, E₁¹ = 25

Il s'agit d'un mélange des esters éthyléniques octadécéniques *cis* et *trans* (48,5 %) et des acétates allyliques correspondants (51,5 %).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. TUBUL, E. UCCIANI et M. NAUDET, *Revue Franç. Corps Gras*, 1967, 14, 13.
- (2) A. TUBUL, E. UCCIANI et M. NAUDET, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 464.
- (3) Z. RAPPOPORT, P. D. SLEEZER, S. WINSTEIN et W. C. YOUNG, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3719.